

POWERED BY Dialog

Polyester polycarbonate scrap cleaning to remove aluminium, varnish etc. - by washing successively with alkali soln., dil. acid and water, and drying cleaned plastic

Patent Assignee: BAYER AG

Inventors: EHLERT M; FENNHOFF G; JAKOB W

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 537567	A2	19930421	EP 92116862	A	19921002	199316	B
DE 4134019	A1	19930422	DE 4134019	A	19911015	199317	
US 5214072	A	19930525	US 92958206	A	19921008	199322	
JP 5200379	A	19930810	JP 92291984	A	19921007	199336	
EP 537567	A3	19930623	EP 92116862	A	19921002	199405	
EP 537567	B1	19950503	EP 92116862	A	19921002	199522	
DE 59202078	G	19950608	DE 502078	A	19921002	199528	
			EP 92116862	A	19921002		
ES 2071401	T3	19950616	EP 92116862	A	19921002	199531	
JP 2618574	B2	19970611	JP 92291984	A	19921007	199728	
US 5214072	B1	19970812	US 92958206	A	19921008	199738	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 4134019 A (19911015)

Cited Patents: 1. journal ref.; DE 3511711; EP 476475

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 537567	A2	G		B29B-017/02	
Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL					
US 5214072	A		4	C08J-011/04	
JP 5200379	A		5	B09B-003/00	
EP 537567	B1	G	5	B29B-017/02	
Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL					
DE 59202078	G			B29B-017/02	Based on patent EP 537567
ES 2071401	T3			B29B-017/02	Based on patent EP 537567
JP 2618574	B2		5	B29B-017/00	Previous Publ. patent JP 5200379
US 5214072	B1		2	C08J-011/04	
DE 4134019	A1			B29B-017/02	

EP 537567

A3

B29B-017/02

Abstract:

EP 537567 B

A process for the purification of waste of thermoplastic aromatic polycarbonates and/or thermoplastic aromatic polyester carbonates containing aluminium and/or lacquers and/or dyes, characterised in that the polycondensate waste is size-reduced to fragments with a mean diameter of 0.1 cm to 5 cm.

Dwg.0/0

US 5214072 A

Purificn. of waste thermoplastic aromatic resin comprises the steps (i)-(viii) sequence. (i) is size reducing the waste to obtain fragments having a mean dia. of 0.1-5 cm. (ii) is stirring the fragments with a base for 20-300 mins. at temps. of 10-100 deg.C. (iii) is removing the base to obtain second fragments. (iv) is washing the second fragments with a dilute acid to obtain acid-washed fragments. (v) is washing the acid-washed fragments with water to obtain electrolyte-free fragments. (vi) is washing the electrolyte free fragments with water while gently stirring to effect separation of all contaminants to obtain pure fragments. (vii) is rinsing the pure fragments with water and filtering to obtain rinsed fragments. (viii) is drying the rinsed fragments. The waste thermoplastic aromatic resin contains (a) and (b). (a) is at least one of polycarbonate, polyester or polyestercarbonate. (b) is at least one contaminant such as Al, lacquers, pigments or dyes.

USE/ADVANTAGE - The process is simple and industrially workable and yields purified resins suitable for thermoplastic processing.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9433959

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 41 34 019 A 1**

21 Aktenzeichen: P 41 34 019.1
22 Anmeldetag: 15. 10. 91
43 Offenlegungstag: 22. 4. 93

51 Int. Cl.⁵:
B 29 B 17/02
B 29 B 13/10
C 08 L 69/00
C 08 J 11/06
C 08 L 67/02
// C 08 G 64/40, 63/89,
63/90, F 21 V 7/22

DE 41 34 019 A 1

71 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Fennhoff, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 4156 Willich,
DE; Jakob, Wolfgang, Dipl.-Ing., 4130 Moers, DE;
Ehlert, Manfred-Herbert, Dipl.-Ing., 4047 Dormagen,
DE

54 Reinigung von Polycarbonat- und Polyester-Abfällen

57 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Abfällen aus thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten und/oder aus thermoplastischen, aromatischen Polyester-carbonaten und/oder aus thermoplastischen, aromatischen Polyestern, die Aluminium und/oder Lacke und/oder Farbstoffe enthalten und die beispielsweise bei der Herstellung optischer Formteile, wie beispielsweise Audio Compact discs, Linsen für Brillen oder für andere optische Anwendungen, oder Lampen- bzw. Scheinwerfer-reflektoren, anfallen.

DE 41 34 019 A 1

Beschreibung

Audio Compact Discs werden aus aromatischen Polycarbonaten nach dem Spritzgußverfahren hergestellt. Die so erzeugten Formteile werden durch Aufdampfen von Aluminium verspiegelt und mittels vernetzender Lacke oberflächenversiegelt. Ferner werden sie mit Farbstoffen bedruckt. Zuletzt erfolgt eine Qualitätskontrolle, in der 10% bis 15% der produzierten Compact Discs aufgrund von Fehlern ausgesondert werden.

Linsen werden ähnlich wie Audio Compact Discs durch vernetzende Lacke oder auch durch Polysiloxane oberflächenversiegelt. Auch hier fallen durch die Qualitätskontrolle erhebliche Mengen Polymerabfalls an.

Lampen- und Scheinwerferreflektoren sind aluminiumbeschichtet. Abfälle entstehen sowohl bei der Herstellung dieser Formteile als auch nach deren Verwendung.

Ähnliche Probleme bestehen beim technischen Einsatz von aromatischen Polyester-carbonaten oder von aromatischen Polyestern.

Derartige Polycarbonatabfälle und/oder Polyester-carbonatabfälle und/oder Polyesterabfälle können aufgrund ihres Metallgehaltes, der Lacke oder der Farbstoffe nicht durch direktes Neuverspritzen oder als Mischung mit weiteren Polymeren und/oder Polykondensaten für andere hochwertige Formteile wiederverwendet werden.

Es war deshalb Aufgabe der Erfindung, derartige Kunststoffabfälle durch ein einfaches, technisch durchführbares Verfahren so aufzuarbeiten, daß die aromatischen Polycarbonate, die aromatischen Polyester-carbonate und die aromatischen Polyester einer neuen Anwendung zugeführt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Reinigung von Abfällen aus thermoplastischen aromatischen Polycarbonaten und/oder aus thermoplastischen, aromatischen Polyester-carbonaten und/oder aus thermoplastischen, aromatischen Polyestern, die Aluminium, und/oder Lacke und/oder Farbstoffe enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polykondensatabfälle

1. zu Bruchstücken eines mittleren Durchmessers von 0,1 cm bis 5 cm, bevorzugt von 0,5 cm bis 1,5 cm, zerkleinert,
2. diese Bruchstücke danach mit Basen bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 70°C und 95°C, 20 Minuten bis 300 Minuten, vorzugsweise 90 Minuten bis 180 Minuten, verrührt,
3. nach dem Entfernen der Basen mit verdünnten Säuren gespült und
4. anschließend mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden,
5. anschließend die elektrolytfrei gewaschenen Bruchstücke der Polykondensate in der Weise unter gelindem Rühren mit H₂O gespült werden, daß gegebenenfalls alle von den Bruchstücken des Polykondensats abgetrennten, jedoch noch nicht gelösten Lackanteile, Aluminium oder Farbstoffanteile ausgespült werden, und
6. die gereinigten Bruchstücke der Polycarbonatabfälle und/oder der Polyester-carbonatabfälle und/oder der Polyesterabfälle abfiltriert und getrocknet werden.

Die Zerkleinerung der Polykondensatabfälle zu

Bruchstücken erfolgt vorzugsweise mittels eines Shredders oder einer Mühle (siehe dazu beispielsweise "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, 1972, Band 2, Verfahrenstechnik 1 (Grundoperationen) Seiten 2 bis 34).

Basen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise verdünnte wäßrige und/oder verdünnte alkoholische Lösungen von Alkali- und/oder verdünnte wäßrige und/oder verdünnte alkoholische Lösungen von Erdalkalihydroxiden und/oder verdünnte wäßrige und/oder verdünnte alkoholische Lösungen von Ammoniak und/oder verdünnte wäßrige und/oder verdünnte alkoholische Lösungen von organischen Aminen. Bevorzugt sind verdünnte wäßrige Lösungen von Alkalihydroxiden, besonders bevorzugt sind verdünnte wäßrige Lösungen von Natrium- und/oder Kaliumhydroxid.

Die Basen werden in Konzentrationen von 0,01 Mol pro Liter Lösungsmittel bis 2,5 Mol pro Liter Lösungsmittel verwendet, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,05 Mol pro Liter Lösungsmittel bis 1,5 Mol pro Liter Lösungsmittel.

Die Menge der Basen pro kg Polykondensatbruchstück beträgt 0,05 Mol Base pro kg Polykondensat bis 2,5 Mol Base pro kg Polykondensat. Bevorzugte Bereiche sind 0,5 Mol bis 1,5 Mol pro kg Polykondensat.

Verdünnte Säuren zum Entfernen von Basenresten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mineralsäuren wie beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren, wobei Halogen Chlor, Brom oder Jod sein kann, Perchlorsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, es können jedoch auch verdünnte Lösungen organischer Säuren in Wasser wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure und/oder Propionsäure verwendet werden.

Die Konzentration der verdünnten Säuren liegen zwischen 0,01 Mol pro Liter Lösungsmittel und 0,5 Mol pro Liter Lösungsmittel.

Die Menge an Säuren liegt zwischen 0,5 kg Säure pro 1000 kg Polykondensat und 6 kg Säure pro 1000 kg Polykondensat.

Die Wasche der Bruchstücke und das Spülen der Bruchstücke gemäß Verfahrensschritte 4 und 5 des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise mit destilliertem Wasser bei Temperaturen von 10°C bis 100°C, vorzugsweise von 20°C bis 35°C. Waschzeit und Menge an Wasser ergeben sich für den Fachmann in jedem Einzelfall problemlos. Elektrolytfrei im Sinne vorliegender Erfindung bedeutet, daß die abfließenden Washwässer in etwa zwischen pH 6 und pH 7 liegen.

Die Filtration der gespülten Bruchstücke gemäß Schritt 6 des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt auf bekannten Filteranlagen.

Die Trocknung der Bruchstücke der Polykondensatabfälle erfolgt auf üblichen Trockenapparaturen (siehe dazu beispielsweise "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage (1972) Band 2, Verfahrenstechnik I (Grundoperationen) Seiten 699 bis 721).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigten Polycarbonate, Polyester-carbonate und Polyester sind frei von störenden Verunreinigungen und lassen sich somit wieder in bekannter Weise zu Formkörpern verarbeiten und auch mit anderen Thermoplasten, beispielsweise mit Polyalkylenterephthalaten, mit Styrol-Acrylnitril-Polymerisaten oder mit ABS-Pfropfpolymerisaten in bekannter Weise zu Kunststofflegierungen verarbeiten.

Der Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens und sein Ergebnis war deshalb nicht naheliegend, weil einerseits die in Rede stehenden Polykondensate basen-

empfindlich sind, und weil nicht zu erwarten war, daß die überwiegende Menge an Lacken und Farbstoffen, die in den Polykondensaten eingesetzt wird, durch die basische Behandlung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren abgelöst und weitgehend aufgelöst wird.

Lacke, die sich im Sinne der vorliegenden Erfindung vom Polymer ablösen und zum Teil auflösen lassen, sind beispielsweise solche auf Polyacrylnitril-Polyacrylat-, Polymethacrylat-, Polyvinylchlorid-, Melaminharz-, Epoxiisocyanat- oder Polyurethanbasis.

Mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsprozeß abzutrennende Farbstoffe sind beispielsweise solche auf Basis von Naphthachinonen, Benzochinonen, Anthrachinonen und Azoverbindungen, sowie organische Pigmente und anorganische Pigmente wie Eisenoxide, Chromoxide und Titandioxid.

Thermoplastische, aromatische Polycarbonate im Sinne der Erfindung sind Polycarbonate, die nach den üblichen, in der Literatur bekannten Methoden aus Diphenolen und Carbonatspendern hergestellt worden sind. (Siehe beispielsweise "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964", US Patent 30 28 365 und deutsche Offenlegungsschrift 38 32 396 (Le A 26344).

Diphenole für solche Polycarbonate können beispielsweise

Hydrochinone,
Resorcine,
Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfine,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
 α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole,
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen sein.

Bevorzugte Diphenole sind z. B.:

4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind z. B.:

2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Diphenole verwendet worden sein.

Die Diphenole sind entweder literaturbekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Aromatische Polyester-carbonate im Sinne der Erfindung sind solche, die aus mindestens einem aromatischen Bisphenol, aus mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und aus Kohlensäure aufgebaut sind. Geeignete Diphenole sind die vorstehend aufgeführten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Orthophthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, tert.-Butylisophthalsäure, 3,3'-Diphenyletherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, 3,4'-Benzophenondicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 2,2-Bis-(4-Carboxyphenyl)-propan, Trimethyl-3-phenylindan-4,5'-dicarbonsäure.

Von den aromatischen Dicarbonsäuren werden besonders bevorzugt die Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure eingesetzt.

Die aromatischen Polyester-carbonate können nach Verfahren hergestellt worden sein, wie sie für die Polyester-carbonatherstellung aus der Literatur bekannt sind, so z. B. nach Verfahren in homogener Lösung, nach Schmelzumesterungsverfahren, und nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren.

Thermoplastische, aromatische Polyester im Sinne vorliegender Erfindung sind die Umsetzungsprodukte aus vorstehend genannten Bisphenolen und Dicarbonsäuren. Sie sollen insbesondere Molekulargewichte M_w , ermittelt durch Messung der relativen Viskosität nach vorheriger Eichung zwischen 10000 und 200000, vorzugsweise zwischen 16000 und 80000 haben und sind nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

Aromatische Polycarbonate bzw. aromatische Polyester-carbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind, insbesondere solche, deren Gewichtsmittel M_w ebenfalls zwischen 10000 und 200000, vorzugsweise zwischen 16000 und 80000 liegen, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie in bekannter Weise.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigten Polycarbonat-, Polyester-carbonat- und Polyester-Abfälle lassen sich wieder wie die originären Harze zu den verschiedensten Formkörpern, beispielsweise auch zu Folien, auf den üblichen Maschinen, wie Extrudern oder Spritzgußmaschinen, verarbeiten.

Derartige Formkörper können dann in bekannter Weise auf dem Elektrosektor, für optische Anwendungen in der Automobilindustrie oder als Lampenabdeckungen oder Dachabdeckungen eingesetzt werden.

Sie können vor oder während ihrer Verarbeitung noch mit den üblichen Additiven, Stabilisatoren, Entformungsmitteln etc., die für Polycarbonate, Polyester-carbonate bzw. für Polyester geläufig sind, in den üblichen Mengen versehen werden.

Beispiele

A. Die für die folgenden Versuche eingesetzten Compact-Disc-Abfälle (Polycarbonat mit Aluminium bedampft und Lack überzogen) wurden zuvor mit Hilfe eines Shredders zu einer Teilchengröße von 1 mm bis 15 mm zerkleinert. Die so erhaltene Shredderware enthielt insgesamt 0,35 Gew.-% Lack (vernetztes Polyacrylnitril und vernetztes Polyvinylchlorid) und Aluminium.

Die relative Lösungsviskosität des Polycarbonats der Shredderware nach mechanischer Abtrennung von

Lacken und Aluminium (0,5 g Polycarbonat in 100 ml Dichlormethan bei 23°C) betrug 1,196.

Beispiel 1

Zu 450 g einer 5%igen Natriumhydroxidlösung werden 300 g der unter A. genannten Compact Disc-Shredderware unter Rühren gegeben und 90 Minuten bis zum Sieden erhitzt, so daß das gesamte Aluminium und Teile der Lacke gelöst sind und die noch verbliebenen Lackreste sich vom Polycarbonat abgelöst bzw. gelöst haben. Nach dem Entfernen der Natriumhydroxidlösung wäscht man das Polycarbonat mit 10%iger Essigsäure und anschließend mit entsalztem Wasser neutral und spült dabei die zurückgebliebenen, abgelösten Lackreste aus. Nach dem Abfiltrieren des Polycarbonats trocknet man es bei 120°C.

Die relative Lösungsviskosität des Recyclats hatte sich gegenüber dem unter A. genannten Wert nicht verändert.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, aber mit 5%iger Kaliumhydroxidlösung anstelle der 5%igen Natriumhydroxidlösung.

Die relative Lösungsviskosität des Recyclats hatte sich gegenüber dem unter A. genannten Wert nicht verändert.

Beispiel 3

In einem 500 l Rührkessel mit angeflanschem Filter und Flotationsablauf werden 200 kg 5%ige Natriumhydroxidlösung vorgelegt. Der Kessel wird evakuiert und anschließend mit Stickstoff gespült. Der Gasaustausch wird weitere zweimal wiederholt und schließlich mit 15 m³ Stickstoff pro Stunde beschleiert. Zum Kesselinhalt gibt man unter ständigem Rühren 100 kg des unter A. bezeichneten Polycarbonatabfalls, heizt unter ständigem Rühren auf 90°C auf und hält drei Stunden bei dieser Temperatur. Danach wird auf 30°C abgekühlt und die Natriumhydroxidlösung abgelassen. Das im Kessel verbliebene Polycarbonat wird mit 200 kg 0,5%iger Essigsäure gewaschen und anschließend mit entsalztem Wasser neutralgewaschen, wobei die vom Polycarbonat abgelösten Lackrückstände herausgespült werden. Das Polycarbonat wird zuletzt bei 120°C getrocknet.

Die relative Lösungsviskosität des Recyclats hatte sich gegenüber dem unter A. genannten Wert nicht verändert.

Patentansprüche

Verfahren zur Reinigung von Abfällen aus thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten und/oder thermoplastischen, aromatischen Polyester-carbonaten und/oder thermoplastischen, aromatischen Polyester, die Aluminium und/oder Lacke und/oder Farbstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensatabfälle

1. zu Bruchstücken eines mittleren Durchmessers von 0,1 cm bis 5 cm zerkleinert,
2. diese Bruchstücke danach mit Basen bei Temperaturen von 10°C bis 100°C 20 Minuten bis 300 Minuten verrührt,
3. nach dem Entfernen der Basen mit verdünnten Säuren gespült und

4. anschließend mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden,

5. anschließend die elektrolytfrei gewaschenen Bruchstücke der Polykondensate in der Weise unter gelindem Rühren mit H₂O gespült werden, daß gegebenenfalls alle von den Bruchstücken des Polykondensats abgetrennten, jedoch noch nicht gelösten Lackanteile, Aluminium oder Farbstoffanteile ausgespült werden, und

6. die gereinigten Bruchstücke der Polycarbonatabfälle und/oder Polyester-carbonatabfälle und/oder Polyesterabfälle abfiltriert und getrocknet werden.